

DERWENT-ACC-NO: 1999-076285

DERWENT-WEEK: 199910

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Generation method for active oxygen@  
- using cathode comprising conductive compsn. coated  
with powder of conductive material and/or fibres,  
binder and poly-aniline.

PRIORITY-DATA: 1997JP-0062818 (March 17, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 10316403 A		December 2, 1998	N/A
005	C01B 013/02		

INT-CL (IPC): C01B013/02, C08K007/02 , C08K007/16 ,  
C08L079/00 ,  
C08L101/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10316403A

BASIC-ABSTRACT:

The active oxygen is generated by the cathode reducing of dissolved oxygen, using a cathode formed of conductive compsn. coated by powder of conductive substance and/or fibers, binder and poly-aniline.

USE - The polyaniline is used for generating active oxygen.

ADVANTAGE - The active oxygen is generated continuously and effectively using polyaniline catalytic ability for cathode reducing reaction.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-316403

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 1 B 13/02		C 0 1 B 13/02	B
C 0 8 K 7/02		C 0 8 K 7/02	
	7/16		7/16
C 0 8 L 79/00		C 0 8 L 79/00	Z
	101/00		101/00
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-243200

(22) 出願日 平成9年(1997)9月8日

(31) 優先権主張番号 特願平9-62818

(32) 優先日 平9(1997)3月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 595181818

森田 健一

神奈川県藤沢市片瀬山3丁目12番地の5

(71) 出願人 390025782

大磯エンジニアリング株式会社

東京都港区新橋2丁目16番1号

(72) 発明者 森田 健一

神奈川県藤沢市片瀬山3-12-5

(72) 発明者 村山 智正

茨城県牛久市牛久町3092-7

(72) 発明者 熊谷 直和

千葉県松戸市北松戸1-7-12

(74) 代理人 弁理士 須賀 総夫

(54) 【発明の名称】 活性酸素発生方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリアニリンのもつ陰極還元反応への触媒能を利用した活性酸素の発生を、ポリアニリンの形状がもたらす制約を免れて、連続的に、かつ効率よく行なうことができる方法を提供する。

【解決手段】 ポリアニリンと導電性の物質の粉末または繊維とをバインダーで一体化した導電性被覆またはポリアニリン粒子または繊維をとり込んだメッキ層を、導電性の材料の表面に形成し、この被覆またはメッキ層を陰極として対極との間に直流電流を流す。陰極表面でスーパーオキシドアニオンラジカルが発生する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性物質の表面に、導電性物質の粉末および（または）繊維、バインダーおよびポリアニリンからなる導電性組成物の被覆を施し、この被覆を陰極として、酸素が溶存している水の中で対極との間に直流電流を流し、溶存酸素を上記被覆表面で陰極還元することによって活性酸素を発生させることを特徴とする活性酸素発生方法。

【請求項2】 導電性物質の粉末および（または）繊維として、グラファイト粉末、カーボンブラック、金属粉末、カーボン繊維および金属繊維から選んだ少なくとも一種を使用して実施する請求項1の活性酸素発生方法。

【請求項3】 バインダーとして、熱可塑性合成樹脂、熱硬化性合成樹脂、および天然または合成ゴムから選んだものを使用して実施する請求項1の活性酸素発生方法。

【請求項4】 導電性物質、バインダーおよびポリアニリンの配合割合を、重量で、10～60：20～85：1～40の範囲に選んだ組成物を使用して実施する請求項1の活性酸素発生方法。

【請求項5】 導電性物質の表面に、ポリアニリンが混在した金属メッキ層の被覆を施し、この被覆を陰極として、酸素が溶存している水の中で対極との間に直流電流を流し、溶存酸素を上記被覆表面で陰極還元することによって活性酸素を発生させることを特徴とする活性酸素発生方法。

【請求項6】 金属メッキ層が、NiもしくはCuのメッキ層またはNi合金もしくはCu合金のメッキ層である請求項2の活性酸素発生方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水中で活性酸素を発生させる方法に関する。活性酸素は、制菌、抗菌、殺菌、脱臭、あるいは有機物の分解に有効である。

## 【0002】

【従来の技術】二酸化チタンの光触媒作用による酸化還元反応を利用して抗菌、防かびあるいは脱臭を行なう製品が普及しつつあるが、これは、光エネルギーによって酸化チタン表面に正孔が発生して $\text{OH}^\cdot$ の電子を奪い、その結果生成した $\cdot\text{OH}$ （ヒドロキシルラジカル）によって有機物が分解され、あるいは菌の増殖が阻止されるという原理にもとづいている。

【0003】一方、本発明者らの一人は、さきに、導電性高分子のひとつであるポリアニリンが水中の酸素を優先的に還元して、ヒドロキシルラジカルよりも酸化力の強い活性酸素 $\cdot\text{O}_2$ （スーパーオキシドアニオンラジカル）を発生させることを見出し、「活性酸素発生剤及びそれを用いた活性酸素発生方法」（特願平7-338347号）としてすでに開示した。

【0004】ポリアニリンは、電子の授受により還元形

の形態と酸化形の形態との間で可逆的に変化する導電性高分子であり、電子の授受反応である酸化還元反応を触媒する電極触媒能がある。ポリアニリンが陰極に存在すると、酸素を還元して活性酸素とする電極反応を触媒する。したがって、電氣的に還元電位を与えてポリアニリンに電子を供給すれば、供給された電子により、溶存酸素を還元して連続的に活性酸素を発生させることが可能なはずである。

【0005】しかしながら、ポリアニリンは通常粉状体であって、その優れた活性酸素発生能を利用しようとしても、形状的な制約を受ける。ポリアニリンを平面上にコーティングする方法として、アニリンの硫酸水溶液中の電解重合法が考えられるが、この方法は電気化学的な反応によりポリアニリンを導電体表面に析出させるものであって、析出により生成したコーティングの密着性は、必ずしもよいものではない。また、電解重合を行なう条件にも制約があつて、被覆される母材は導電性材料でなければならない、しかも、電流分布の均一化を図るために、複雑な形状であつてはならない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のような従来技術の問題点にかんがみ、ポリアニリンを電極反応の触媒として直接使用するときに伴う形状的な制約をなくし、連続的に効率よく活性酸素を発生させる方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の活性酸素発生方法には、ふたつの態様がある。ひとつは、導電性物質の表面に、導電性物質の粉末および（または）繊維、バインダーおよびポリアニリンからなる導電性組成物の被覆を施し、この被覆を陰極として、酸素が溶存している水の中で対極との間に直流電流を流し、溶存酸素を上記被覆表面で陰極還元することによって活性酸素を発生させることを特徴とする。いまひとつは、導電性物質の表面に、ポリアニリンが混在した金属メッキ層の被覆を施し、この被覆を陰極として、酸素が溶存している水の中で対極との間に直流電流を流し、溶存酸素を上記被覆表面で陰極還元することによって活性酸素を発生させることを特徴とする。

## 【0008】

【作用】本発明の活性酸素方法は、酸素が溶存する液体とポリアニリンとが接触することによって酸素が還元され、スーパーオキシドアニオンラジカル（ $\cdot\text{O}_2^-$ ）を生成することを原理とする。ポリアニリンには酸化型と還元型があり、還元型ポリアニリンが溶存酸素に電子を供与し、スーパーオキシドアニオンラジカル（ $\cdot\text{O}_2^-$ ）を生成する。還元型ポリアニリンは電子を放出することで、自らは酸化型ポリアニリンとなる。本発明において被覆層を陰極として作用させるのは、活性酸素を発生させた後の酸化型ポリアニリンに電子を供与して、こ

れを酸素還元能のある還元型ポリアニリンに戻すためである。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明において、ポリアニリンを含有する被覆を施す母材は、ポリアニリンへの電子の供給が円滑に行なわれるために、導電性材料であることを要する。母材が非金属である場合は、その表面に導電性の層を設けて、その上にポリアニリンを含有する被覆を施す必要がある。

【0010】本発明の第一の態様の組成物に使用するバインダーは、母材から供給された電子をポリアニリンに伝えるための導電性物質を、ポリアニリンとともに母材表面に固着させるためのものであって、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、および天然または合成ゴムから選ばれたものを使用する。

【0011】導電性物質は、グラファイト、カーボンブラック、金属粉末および繊維から選ばれた1種または2種以上の材料から構成される。導電性物質は、粒径がサブミクロンから5 $\mu$ m程度の微粒子であることが望ましく、とくに電気伝導性を保証するため、粒子としては鱗片状のグラファイト粒子と微粉末状のカーボン粒子とを組み合わせ用いることが好ましい。

【0012】ポリアニリンを含有する導電性組成物において、導電性物質、バインダーおよびポリアニリンの配合割合は、重量で10～60：20～85：1～40の範囲から選ぶ。導電性物質として金属を使用した場合、比重の関係でこの割合は15～40：50～85：1～10の範囲が適切であり、炭素系のものを使用した場合、30～50：30～50：5～20が適切となる。

【0013】導電性物質は、バインダー量の70～100重量%の割合で添加することが好ましい。この範囲以下では電気伝導性が不十分であって、被覆の活性酸素発生能力が十分に発揮されない。また、この範囲以上導電性物質を加えると、被覆の強度が低くなって被覆を形成しにくくなったり、形成した被覆がこわれやすくなったりする場合がある。

【0014】ポリアニリンの添加量は、被覆組成物中の1～40重量%の範囲が可能であるが、好ましいのは5～20重量%である。5重量%以下では、溶存酸素量が10ppm程度の低い濃度のとき、活性酸素の発生能が著しく低下する。一方、ポリアニリンは高価な材料であるから、少量の使用に止められればそれに越したこと\*

\*はない。20重量%以上加えても、効果は飽和してしまう。

【0015】本発明の第二の態様における金属メッキとしては、Niメッキが最適である。そのほか、Cu、Agまたはそれらの合金のメッキでも、同様の効果が期待できる。メッキ方法にはとくに限定はないが、電気メッキによることが好ましい。

【0016】ポリアニリン粒子を含むメッキ被覆を得るには、メッキ浴に粒子を分散させた状態で電気メッキを行えばよい。このときのポリアニリン粒子は、0.1～5 $\mu$ m程度の粒径分布を持つものが好ましい。しかし、通常ポリアニリンの粒子は、凝集により平均20 $\mu$ m程度に大きくなっている。ポリアニリンは比重が1.2であり、メッキ浴の比重を何らかの支持電解質またはメッキ金属の硫酸塩等を添加して調整し、かつ攪拌を行えば、5 $\mu$ m以上であっても均一にメッキ層に取り込まれて、ポリアニリン粒子が分散した被覆層が得られる。このような調整を行わないと、攪拌しても、粒子がメッキ浴下部に沈降してポリアニリン粒子の被覆層内への分散に偏りが生じる。

【0017】メッキ作業に好適な電流密度は、メッキ浴によっても異なるが、メッキの電流効率が60%以上である範囲の電流密度を選択するのがよい。60%以下であると、副反応により水素が発生してポリアニリン粒子がメッキ層に近づきにくくなり、取り込まれる量が少なくなる。

【0018】ポリアニリンを含有する導電性組成物またはメッキ層による被覆を陰極とし、対極との間に直流電流を流す方法としては、外部電源を用いる方法と、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム等の卑な金属との組合せによる電池形成を行なわせる方法とがある。電池形成法においては、亜鉛、マグネシウム等が自然に溶解し、それに伴って放出される電子をポリアニリンに移動させて、酸素の還元を用いることを原理とする。

#### 【0019】

##### 【実施例】

〔実施例1〕導電性物質としてカーボン粉末とグラファイト粉末とを重量比1：1で混合した混合物を使用し、バインダーとしてはシリコンゴムを使用して、ポリアニリンと、表1に示すような配合比で混練した。混練物で、プラスト処理をしたTi板の表面を被覆した。

#### 【0020】

配合成分	No.1	No.2	比較例1	比較例2
ポリアニリン	15	15	50	—
黒鉛・カーボン	40	35	—	50
シリコンゴム	45	50	50	50

次に、この被覆を陰極とし白金板を陽極として、0.9%NaCl水溶液中で電気分解を行ない、発生した活性酸素の量を過酸化水素の生成量を指標にして調べた。 ※50

※過酸化水素を指標としたのは、不均化反応により活性酸素（過酸化水素を除く）から過酸化水素が生成するといふ原理に基づくものである。過酸化水素の定量は電気

化学的方法により行なった。具体的にはマイクロホール電極(K.Morita and Y.Shimizu, Anal. Chem., 61, 159, 1989)を用いて測定し、定電位で測定する場合は、0.6Vでの水への還元電流値と、0.9Vでの酸素への酸化電流値の二つの絶対値の平均値を用いた。

【0021】その結果を図1に示す。図の縦軸は過酸化水素の単位時間当たりの単位面積における発生量であり、pl(ピコリットル)で表わされている。この図からも分かるように、導電性物質を含まない比較例1では、電流密度100 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>における発生量がゼロであり、ポリアニリンを含まない比較例2では0.28pl/\*

配合成分	No.3	No.4	No.5	比較例3
ポリアニリン	10	5	20	—
黒鉛・カーボン	45	45	30	50
クロロプレン	45	50	40	50

実施例1と同様に、0.9%NaCl水溶液中で電気分解を行ない、同じく発生した活性酸素の過酸化水素の生成量を指標にして調べた。ポリアニリンを含まない比較例3では、電流密度100 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>で活性酸素の発生量がゼロであるが、本発明の実施例では、No.3, No.4 およびNo.5においてはそれぞれ約0.8、0.3および1.4pl/min/cm<sup>2</sup>であった。

【0024】〔実施例3〕実施例1で製作したNo.1の陰極試料を用い、水道水を対象にして、実施例1と同様の電気分解を行ない、発生した活性酸素の量を、過酸化水素の生成量を指標にして調べた。結果を図2に示す。

図2のグラフにみるように、200 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>での発生量は1.85pl/min/cm<sup>2</sup>であった。

【0025】〔実施例4〕硫酸ニッケル六水塩240g/l、塩化ニッケル40g/l、ほう酸30g/lの水溶液に、50g/lの割合でポリアニリン粒子を分散させた。これをメッキ浴として、電流密度5mA/cm<sup>2</sup>で15分間電解して、ニッケル板の表面にポリアニリンが分散したニッケルメッキ被覆を得た。

【0026】この被覆を陰極とし、白金板を陽極とし、0.9%NaCl水溶液中で電気分解を行ない、発生した活性酸素の量を過酸化水素の生成量を指標にして調べた。100 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>での過酸化水素発生量は0.4pl/min/cm<sup>2</sup>であった。結果を図3に示す。

【0027】

\*min/cm<sup>2</sup>であるのに対して、本発明の方法による場合は、No.1およびNo.2においてそれぞれ約1.2および0.6pl/min/cm<sup>2</sup>であった。

【0022】〔実施例2〕導電性物質としてカーボン粉末とグラファイト粉末とを重量比1:1で混合した粉末を使用し、バインダーとしてはクロロプレンゴムを用いて、ポリアニリンと表2に示すような配合比で混練した。混練物で、ブラスト処理をしたTi板の表面を被覆した。

【0023】

※【発明の効果】本発明の活性酸素発生方法によれば、ポリアニリンの利用に当たって形状的な制約を解決し、活性酸素を発生した後の酸化型ポリアニリンを外部から加えたエネルギーにより還元型ポリアニリンに可逆的に戻すことによって、連続的に効率よく活性酸素を発生させることができる。本発明の方法は、被覆される母材の種類や形状によって、導電性物質とポリアニリンとを高分子バインダーで一体にした導電性組成物の被覆と、金属メッキ層内にポリアニリンが分散した被覆とを選択できる。このように本発明は、ポリアニリンが持つ優れた活性酸素発生能を有効に利用できるようにしたものである。

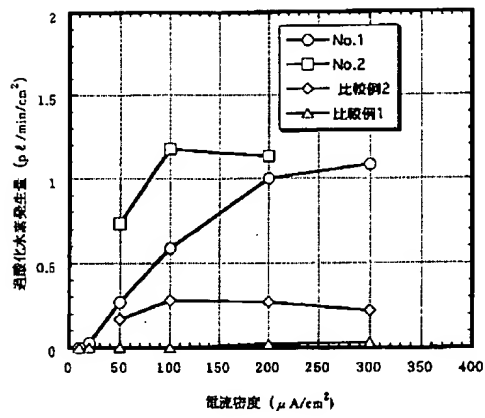
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例のデータであって、0.9%NaCl水溶液中における、ポリアニリン、黒鉛・カーボン粉末、シリコンゴムの混合物被覆上での陰極電流密度と過酸化水素発生量の関係を示すグラフ。

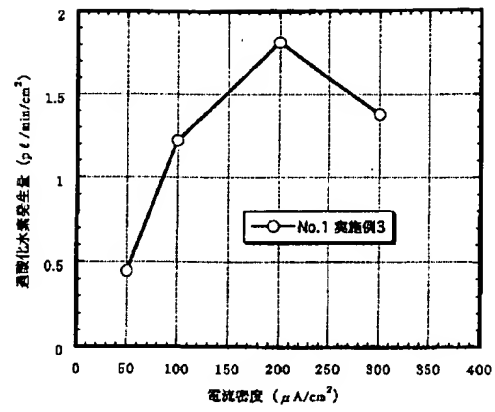
【図2】同じく本発明の実施例のデータであって、図1のデータにおける0.9%NaCl水溶液を水道水に換えた場合の、陰極電流密度と過酸化水素発生量の関係を示すグラフ。

【図3】やはり本発明の実施例のデータであって、ポリアニリンを含有するニッケルメッキ層を使用した場合の、陰極電流密度と過酸化水素発生量との関係を示すグラフ。

【図1】



【図2】



【図3】

